

## 亜鉛単結晶電極の電極挙動

その他（別言語等） のタイトル	The Electrode Behavior of Zinc Single Crystal
著者	上田 勇治, 神山 義孝
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	3
ページ	693-701
発行年	1972-09-15
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3545">http://hdl.handle.net/10258/3545</a>

# 亜鉛単結晶電極の電極挙動

上田 勇治・神山 義孝

## The Electrode Behavior of Zinc Single Crystal

Yuji Ueda and Yoshitaka Koyama

### Abstract

There are remarkable differences in the electrode behavior between the metals having large exchange current densities, such as zinc and the metals having low exchange current densities, such as nickel and iron. We carried out to obtain the information of the anodic and cathodic behavior on the main crystal planes of zinc single crystal. The solution used was 0.5 M in  $\text{ZnCl}_2$  and 0.1 M in HCl.

From the current-potential plots for the initial stages of the dissolution and deposition over-voltages on the crystal planes of different orientation were found to be in the order  $(0001) > (11\bar{2}0), (10\bar{1}0)$ .

The morphological aspects of the cathodic deposition by microscope observation at the constant current densities was affected by the changes in the current densities and temperature.

### 1. はじめに

一般に亜鉛のような低融点金属は大きな交換電流密度をもち、ニッケル、鉄などのような交換電流密度の小さな高融点金属とは、液相界面における電気化学的挙動に著しい差異を生ずると云われている<sup>1),2)</sup>。しかし、その過程を詳細に検討するためには、電極表面の均一性、すなわち格子欠陥の少ない結晶方位の揃った格子面であることが望ましいが、従来、亜鉛電極に関する研究は多結晶体を用いたものがほとんどであり、単結晶体を用いたものは極めて少ない<sup>3)</sup>。したがって、ここでは Bridgeman 法により作成した亜鉛単結晶について、その主要面である  $(0001)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(10\bar{1}0)$  面を切出し、その結晶面の違いにより、アノード・カソード分極特性にいかなる違いを生ずるか、また、交換電流密度の大きな金属とはどのような差違を生ずるかについて調べるため電位-電流曲線を測定した。同時にカソード分極時における亜鉛電析形態の結晶学的特徴を検討するため光学顕微鏡を用いて行なった。

### 2. 試料の準備と実験方法

#### 2.1 亜鉛単結晶の作成

単結晶の作成は、一般的な方法である Bridgeman 法によった。まず、市販の純度 99.9%

の亜鉛を硬質ガラス（パイレックス）に封入し、ガラス内の真空度を  $10^{-3}$  mm/Hg に保ち封じた。これを、Fig. 1 のような温度勾配をもち設定温度  $450^{\circ}\text{C}$  に保った電気炉中を一定速度  $3.6$  cm/hr で降下させ結晶化させた。このようにして長さ  $6$  cm 太さ  $1$  cm 程度の棒状の単結晶を作り、これを適当に切断し、表面の加工層部を充分に除去するため  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $100$  g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2$  g/l の化学研摩液に浸漬し、顕微鏡埋込み樹脂で被覆し試料とした。

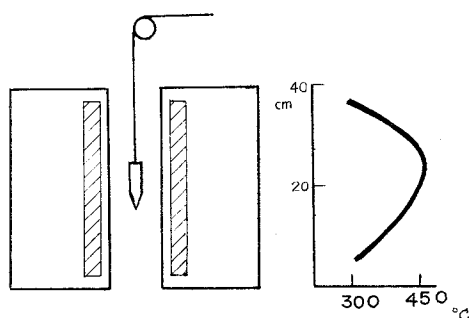


Fig. 1. Gradient of temperature in furnace.

## 2.2 試料結晶の方位決定

作成した亜鉛単結晶の方位決定は、X線背面ラウエ法と腐食像の光学的観察との両者によった。X線回折は、ターゲットとしてタングステン管球を用い、管電圧  $30$  kV 電流  $20$  mA で  $1\sim 2$  時間露出させた。試料とフィルムとの間隔はすべて  $3$  cm 一定とした。その回折写真は Fig. 2 であり、これをグレニガー図表を用い方位判定を行なった。特にフィルターは使用しなかった。

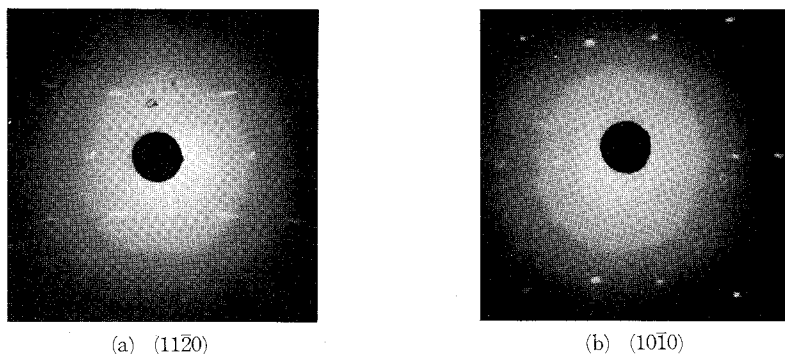


Fig. 2. Laue photograph of zinc single crystal.

## 2.3 電解槽および電解液

電解槽は  $500$  cc の広口ビンを用い、これに、不活性ガスである窒素を導入し溶存酸素と置換することにより酸素除去用のコックを取り付けた。ゴム栓は水酸化ナトリウム液で煮沸し塩酸で処理し使用した。対極には白金線を使用し、これをガラスフィルターで覆い用いた。

使用した電解液は不純物の混入防止と系をできるだけ単純化させるため、 $\text{ZnCl}_2$   $0.5$  Mol,  $\text{HCl}$   $0.1$  Mol とした。水はイオン交換樹脂を通し  $500 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  以上としたものを更に蒸溜し使用した。

## 2.4 測定法

i) 電位—電流曲線：分極特性の測定は、ポテンシオスタットを用い、定電位法により測定した。カソード分極の測定においては、試料面への電析の影響を除去するため、一点測定する毎に、試料の表面を化学研摩し、電析物を溶解させ電位を測定した。

ii) 単極電位の時間的变化：100 V の直流電源に一定の高抵抗をシリーズに接続し、定電流法により電位変化を調べた。

iii) 溶液抵抗の測定：上記の電流通過時の電位の測定値には、試料と照合電極間の溶液抵抗  $R$  による電圧降下として  $RI$  が含まれている。よってこの抵抗分を除いて考察したいため、50 Hz の矩形パルスを用い電圧の立上り、立下りより抵抗分を測定した。これを Fig. 3 に示した。

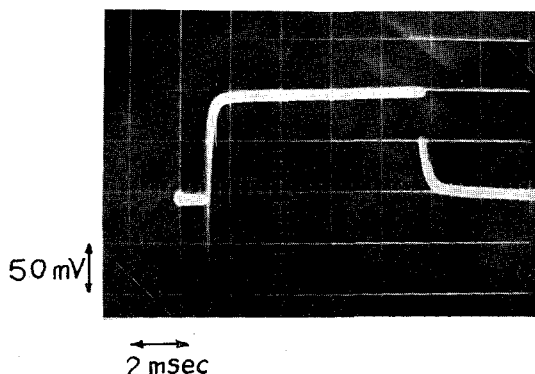


Fig. 3. Oscillographic recording of potential dependence on time at  $4 \text{ mA/cm}^2$ .

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 アノード・カソード分極特性

#### i) 酸素溶存中における分極特性の温度依存性

電解液に酸素の溶存している普通の状態での分極特性をまず最初に検討した。Fig. 4 には、(0001) 面を用い、電解液温度を  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  と変化させて測定した結果を示した。この測定から低電流密度の方、すなわち  $20 \text{ mA/cm}^2$  以下の分極特性で電位—電流関係はある程度指数関数的であり、いく分活性化段階による律速過程が支配的でないと思われるが、この実験結果からのみではそれを確実に断定することはむずかしい。温度を増加させた場合は、電位—電流の関係は同様な傾向で変化し、一定電位でより電流を増加させる傾向を示し予想と一致する。

#### ii) 酸素溶存中における分極特性の結晶面の変化

分極時の特性が結晶面の影響を受けるということは、少なくともこの過程の律速段階が抵抗律速あるいは濃度拡散にあるのではなく、活性化あるいは、結晶化（カソード）の過程にあるということになる。もし活性化の段階が支配的であるとするならば、各結晶面の差異は電子の仕事関数に違いを生じさせるから、電位—電流曲線にも当然違いを生ずるであろうと考え実験を行なった。亜鉛は hcp 構造をとるため、その主要な closed pack な面は (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0) であり、面密度もこの順であるが、Fig. 5 に示すように (0001) 面とは僅かに差異があ

るようにも見受けられるが、実験においてはバラツキが多く再現性の乏しいものであった。したがって、下記のように、不活性ガスである窒素を導入することにより溶存酸素と置換し、液中の酸化過程の影響をできるだけ微少にするよう試みた。

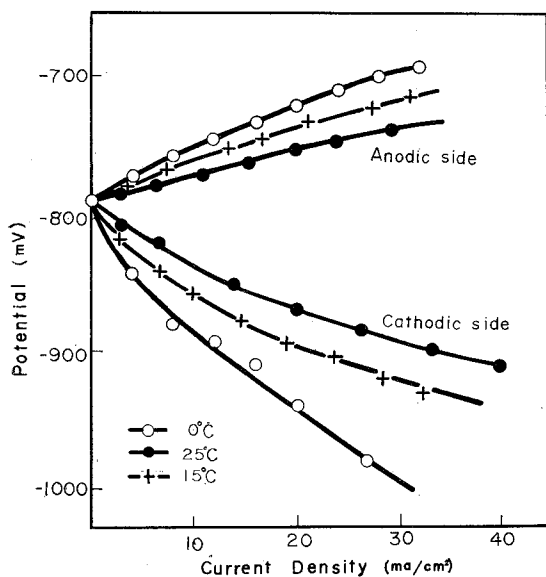


Fig. 4. Anodic and cathodic quasi-steady overvoltages on zinc single crystal under different temperature in the air; crystal plane (0001).

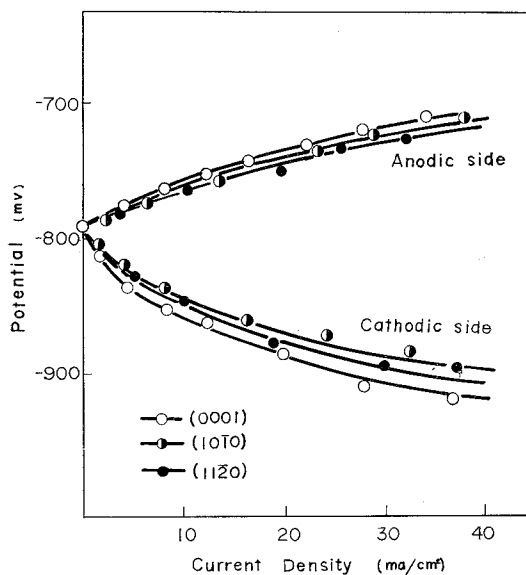
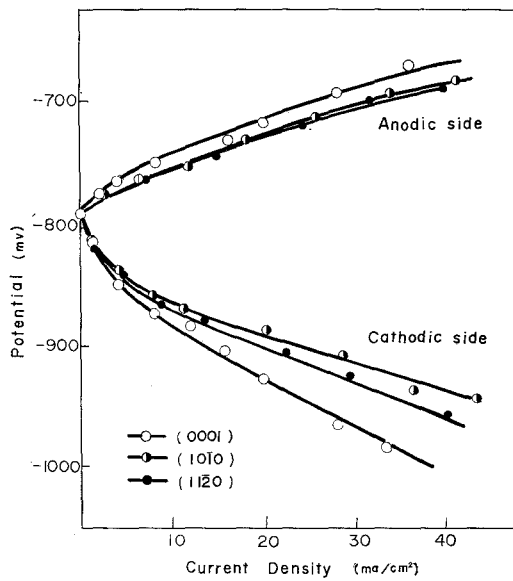
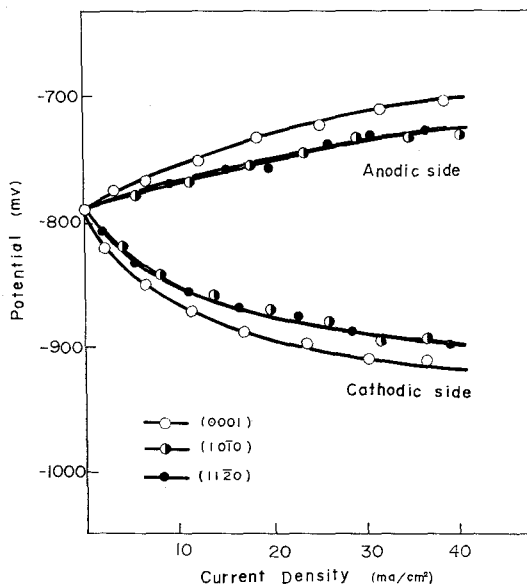


Fig. 5. Anodic and cathodic quasi-steady overvoltage on differently oriented planes of zinc single crystal in the air at 15°C.



**Fig. 6.**  
Anodic and cathodic quasisteady overvoltages on different planes of zinc single crystal in an atmosphere of nitrogen at 0°C.



**Fig. 7.**  
Anodic and cathodic quasi-steady overvoltages on different planes of zinc single crystal in an atmosphere of nitrogen at 20°C.

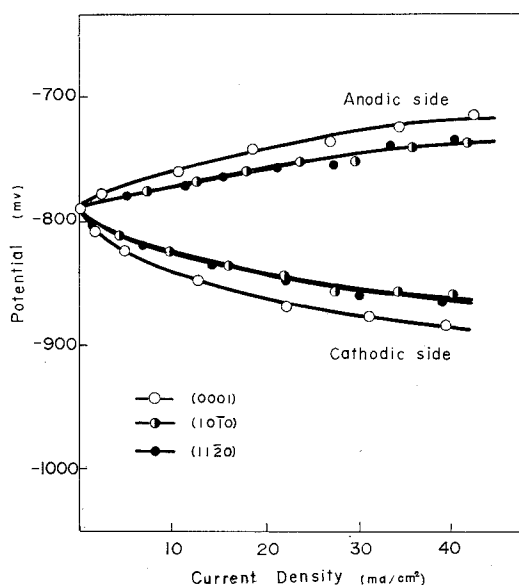


Fig. 8.  
Anodic and cathodic quasi-steady overvoltages on different planes of zinc single crystal in an atmosphere of nitrogen at 60°C.

### iii) 窒素雰囲気中における分極特性の結晶面依存性

Fig. 6～Fig. 8 には溶存酸素を窒素ガスで置換した系での結晶面の差異による分極特性を各温度で示した。この系では、すべての場合に、前述の酸素溶存中の結果より明瞭に結晶面の差異を観測し得た。一定電流密度のもとで、hcp 構造の最稠密面 (0001) 面で過電圧の絶対値が最も大きく、(11 $\bar{2}$ 0) 面および (10 $\bar{1}$ 0) ではほとんど差異がない結果を得た。温度の高い方の実験においては、アノード・カソード特性はかなり対称性のある結果が見られた。窒素雰囲気の実験は、かなり再現性のよい値を示した。

## 3.2 電位の時間変化

分極電位の時間的変化を定電流条件のもとで測定した。試料の表面状態は分極により時間的に変化し、通過電流密度の値を変化させていることも予想され<sup>4)</sup>、たとえば、表面積がアノード分極時にはエッチピット、カソード分極には、ピラミッド結晶などの成長により実際の電流密度がこれよりも小さいものであることもあり得るわけでその経時変化の様子を Fig. 9 に示した。しかし、表面積の変化を考慮すると、電流密度は減少することになるから、電位はカソード測では増加、アノード測では減少の傾向を示すべきであるが、この結果は逆の傾向で、このように考えることはできず、むしろ、時間の経過とともに試片の表面状態がより不活性に

になったとでも考えた方が理解しやすいのではないと思う。先程の分極特性の測定値は、この時間経過のある程度経った安定した部分の測定値を示したものであった。結晶面による差異は特に顕著に見られなかった。

### 3.3 溶液抵抗の測定

測定電位には溶液抵抗による抵抗過電圧  $V$  が含まれている筈であり、電流通過時には  $RI$  で与えられるから  $V-I$  は直線の関係が得られる筈である。これを Fig. 10 に示した。これはパルスの減衰部より求めた値であり、勾配から  $R$  の値を求めると  $R=10\ \Omega$  位の数値になる。

### 3.4 カソード分極時の表面状態の観察

#### i) (0001) 結晶面における場合

実験は電流密度を  $1\text{ mA/cm}^2 \sim 100\text{ mA/cm}^2$  と変化させた場合と温度を  $0^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  との二通りの場合について溶存酸素中で行なった。この時、膜厚は  $1000\text{ \AA} \sim 1\ \mu$  に相当する通過電気量で行なった。Fig. 11 (a) は下地基板の (0001) 面の影響を強く受けた (0001) 面特有の晶壁と階段的生長の様子を示している。ここで、電流密度を増加すると (c) に示す如く晶壁が小さく、乱れてくる傾向を示す。温度を増加した場合もやはり同様の傾向を示し、これは (b), (d) に示した。

#### ii) (10 $\bar{1}$ 0) 結晶面における場合

(10 $\bar{1}$ 0) 面への電析の状態も、やはり下地基板の影響を強く受け Fig. 12 に示すような晶壁と ridge 構造<sup>5)</sup> の状態のものが見られた。電流密度、温度を変化させた場合やはり晶壁が乱れてくる傾向を示した。

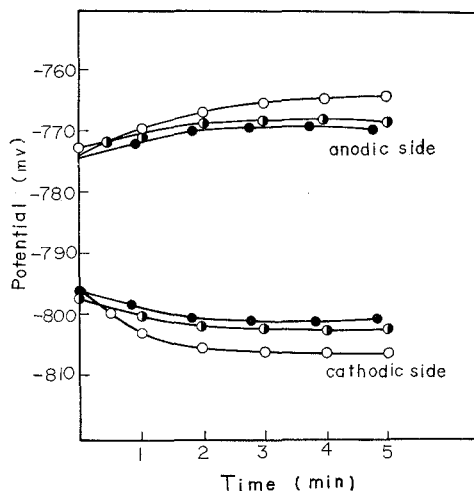


Fig. 9. Change of overvoltage with time at  $4\text{ mA/cm}^2$ ; crystal plane (0001).

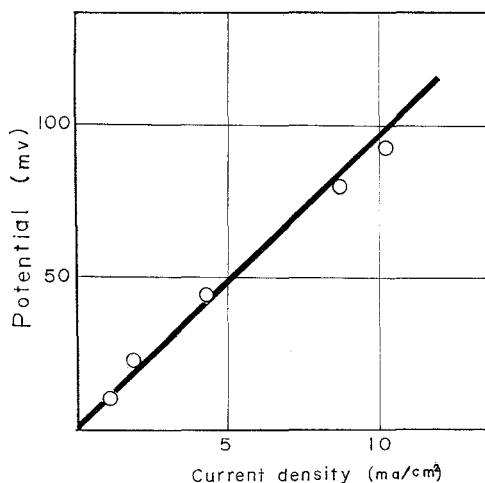
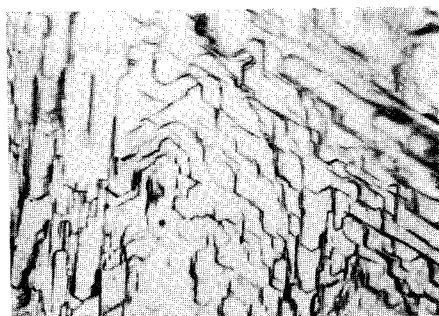
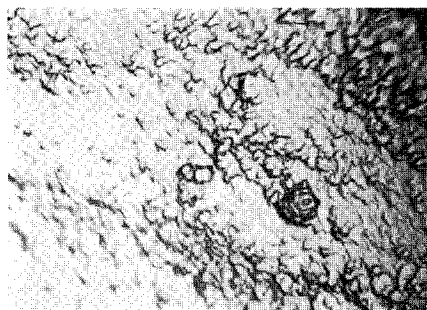
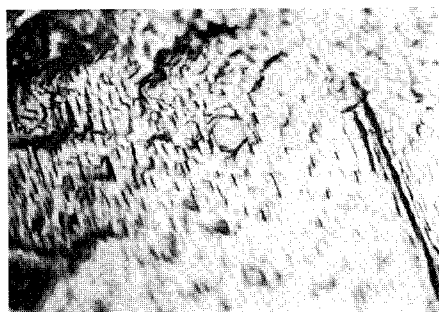
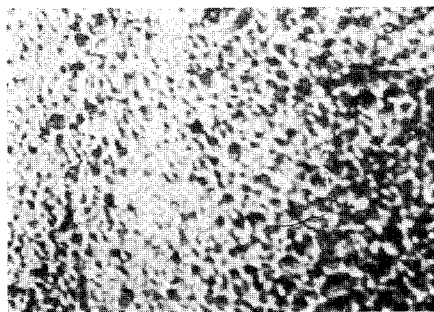
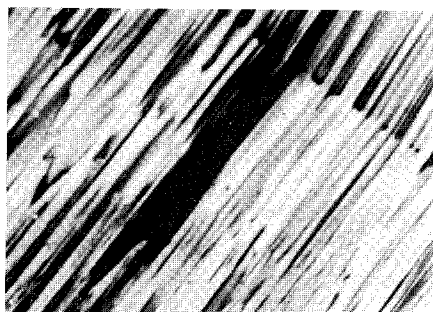
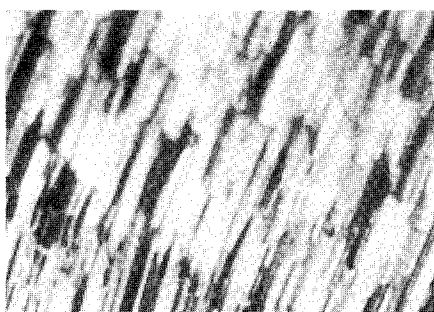
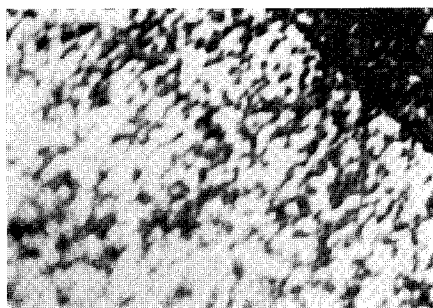
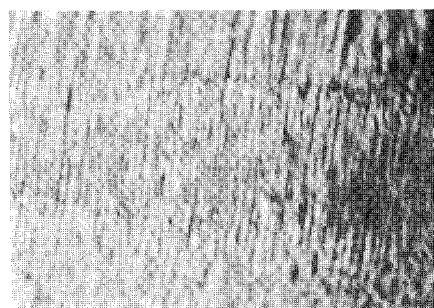


Fig. 10. Resistance polarization plotted as function of current density.



(a) 5 mA/cm<sup>2</sup>, 0°C(b) 5 mA/cm<sup>2</sup>, 40°C(c) 20 mA/cm<sup>2</sup>, 0°C(d) 20 mA/cm<sup>2</sup>, 40°C**Fig. 11.** Morphological aspects of electrodeposits on (0001) surface ( $\times 600$ ).(a) 5 mA/cm<sup>2</sup>, 0°C(b) 5 mA/cm<sup>2</sup>, 40°C(c) 20 mA/cm<sup>2</sup>, 0°C(d) 20 mA/cm<sup>2</sup>, 40°C**Fig. 12.** Morphological aspects of electrodeposits on (10 $\bar{1}$ 0) surface ( $\times 600$ ).

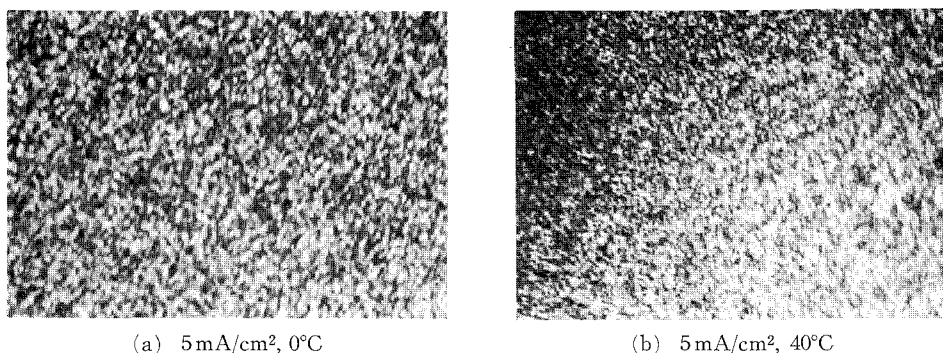


Fig. 13. Morphological aspects of electrodeposits on  $(11\bar{2}0)$  surface ( $\times 600$ ).

iii)  $(1\bar{2}10)$  結晶面における場合

この結晶面は対称性のよくない closed pack 面なので、このような電析構造を示すものと思われる。この場合は電流密度を変化させても同様な形状を示した。以上の実験はすべて溶存酸素中で行なったが窒素置換の結果も同様の状態であった。

#### 4. 結 言

低融点金属である亜鉛の単結晶に関して、アノード・カソード分極特性を測定し、その溶液界面での反応の律速過程および結晶面による依存性、カソード分極時の顕微鏡観察などを行なった。

この溶液の場合、カソード・アノード分極時の測定において結晶面による差異を認め得た。すなわち、亜鉛の最稠密面  $(0001)$  が一定電流密度で最も過電圧が高く、 $(1210)$ 、 $(10\bar{1}0)$  では殆んど差は見られなかった。この傾向は各温度で同様であった。

結晶面の差異により電位—電流曲線に違いを生じたことは、拡散および抵抗律速ではなく、ある程度活性化の過程が律速段階になっているものと思われる。

カソードでの電析状態は、低融点金属の特徴である低電流密度での核発生のようなものを見ることは難かしく<sup>6)</sup>、電析面は電析時の通過電流密度や温度の影響をかなり敏感に受けて析出する様子が観察された。

(昭 47. 5. 20 受理)

#### 文 献

- 1) E. H. Lyon, Jr.: F. Electrochem. Soc. **101**, 410 (1954).
- 2) R. Piontelli, G. Poli, G. Serravalle.: "Transaction of the Symposium on Electrode processes" p. 67 (1961) E. Yeagered Wiley, New York.
- 3) J. M. Keen and J. P. G. Farr: J. Electrochem Soc., **109**, 668 (1962).
- 4) A. Damjanovic, T. H. V. Setty and J. O'M Bockris: J. Electrochem. Soc., **113**, 429 (1966).
- 5) S. CBarnes, G. G. Sotorey and H. J. Pick: Electrochim Acta **2**, 165 (1960).
- 6) Y. Ueda: Japan J. Appl. Phys. **8**, 1269 (1969).